

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-147103

(43)Date of publication of application : 21.05.2003

(51)Int.Cl.

C08J 5/24
B64C 1/00
C08K 5/21
C08K 5/3445
C08L 21/00
C08L 63/00
C08L101/00

(21)Application number : 2001-348363

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 14.11.2001

(72)Inventor : NATSUME NORIMITSU
HAYASHI MASAHIKO
TERASHITA TAKESHI
NINOMIYA HIROAKI

(54) FABRIC PREPREG AND HONEYCOMB SANDWICH PANEL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a honeycomb sandwich panel that causes little core crashing and enables consistent production even when various molding conditions are required and various cell honeycomb core sizes or various honeycomb shapes are used, that has excellent adhesion between a skin panel and the honeycomb core, and that has excellent surface flatness.

SOLUTION: This fabric prepreg is composed of a reinforcing fabric and a resin matrix, wherein the resin covering rate is 40-100% at an arbitrarily chosen surface. A honeycomb sandwich panel is composed of a skin panel obtained from the prepreg and a honeycomb core.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-147103

(P2003-147103A)

(43) 公開日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

(51) IntCl ⁷	識別記号	F I	フィート (参考)
C 0 8 J 5/24	C F C	C 0 8 J 5/24	C F C 4 F 0 7 2
B 6 4 C 1/00		B 6 4 C 1/00	B 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/21		C 0 8 K 5/21	
5/3445		5/3445	
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-348363(P2001-348363)

(22) 出願日 平成13年11月14日 (2001.11.14)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 夏目 憲光

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

レ株式会社愛媛工場内

(72) 発明者 林 政彦

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

レ株式会社愛媛工場内

(72) 発明者 寺下 武

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

レ株式会社愛媛工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 織物プリブレグおよびハニカムサンドイッチパネル

(57) 【要約】

【課題】様々な成形条件や、ハニカムコアのセルサイズ、あるいはハニカムコアの形態に対しても、コアクラッシュが発生しにくく、安定した生産が可能であり、かつ、スキンパネルとハニカムコアとの接着性に優れ、さらには表面平滑性に優れたハニカムサンドイッチパネルを提供すること。

【解決手段】強化繊維織物およびマトリックス樹脂からなる織物プリブレグにおいて、任意の表面樹脂カバー率が40～100%であることを特徴とする織物プリブレグ。さらに、上記プリブレグより得られるスキンパネルとハニカムコアとから構成されるハニカムサンドイッチパネル。

【特許請求の範囲】

【請求項1】強化繊維織物およびマトリックス樹脂からなる織物プリプレグにおいて、任意の表面樹脂カバー率が40～100%であることを特徴とする織物プリプレグ。

【請求項2】平均表面樹脂カバー率が50～100%、かつ、その平均表面樹脂カバー率の標準偏差が10以下であることを特徴とする請求項1記載の織物プリプレグ。

【請求項3】マトリックス樹脂がゴム成分、熱可塑性樹脂、揺変性付与剤、ウレア化合物、イミダゾール類より選ばれる少なくとも一種を含むエポキシ樹脂組成物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の織物プリプレグ。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の織物プリプレグより得られるスキンパネルとハニカムコアとから構成されるハニカムサンドイッチパネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は織物プリプレグおよびハニカムサンドイッチパネルに関するものである。特に詳しくは、ハニカムサンドイッチパネルのスキンパネルとして用いるに際して、成形性に優れ、かつハニカムコアとの自己接着性に優れる織物プリプレグ、および、スキンパネル表面の穴や凹みが少なく表面平滑性に優れたハニカムサンドイッチパネルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】強化繊維とマトリックス樹脂とからなる繊維強化複合材料は、その優れた力学物性などから、航空機、自動車、産業用途に幅広く使われている。近年、その使用実績を積み重ね、繊維強化複合材料に対する要求特性はますます厳しくなっている。繊維強化複合材料の力学物性や耐久性を十分に引き出すためには強度低減に繋がる欠陥を少なくすることが重要である。特に航空機用構造材料や内装材においては、軽量化の観点から、繊維強化複合材料をスキンパネルとしてハニカムサンドイッチパネルに用いるケースが増加している。

【0003】これらハニカムサンドイッチパネルのハニカムコアとしては、アラミドハニカム、ガラスハニカム、アルミニウムハニカムが使用される。

【0004】ハニカムサンドイッチパネルの製造に当たっては、従来、プリプレグとハニカムコアとの接着に当たり、フィルム状に加工した接着剤をハニカムコアとプリプレグの積層体との間に挟み込み、その後コキュアして接着する方法が使用されていたが、航空機用途分野におけるコスト低減化への要望が強まるに従い、最近ではプリプレグをハニカムコアの両面に積層し、加熱することによってプリプレグの硬化とプリプレグとハニカムコアとの接着を同時に行なう、いわゆる自己接着ハニカムコキュア成形法が主流となっている。

【0005】この自己接着ハニカムコキュア成形法には、スキンパネルとなるプリプレグとハニカムコアとの接着性を極力高めることが求められているが、プリプレグより滲み出た樹脂により接着させるため、使用する樹脂とハニカムコアとの相性など複雑な要因を考慮する必要があるなど、接着性を十分に確保するのは従来は困難であった。

【0006】特に、航空機用途のハニカムサンドイッチパネルには、セルサイズが3.2mm(1/8in)、4.8mm(3/16in)、6.4mm(1/4in)のハニカムコアが多用される。セルサイズが大きくなると、スキンパネルとハニカムコアとが接着する面積が減少するため、接着性が弱くなる傾向があり、また、これを補うため成形時の圧力を上昇させるとハニカムコアの変形や潰れ、すなわちコアクラッシュを生じることがあった。このようにセルサイズの大きいハニカムコアを使用する場合、コアクラッシュすることなく、スキンパネルとハニカムコアとの接着性に優れたハニカムサンドイッチパネルを得ることは困難であった。

【0007】ハニカムサンドイッチパネルの製造に当たり、炭素繊維を強化繊維とするプリプレグをスキンパネルに使用し、自己接着ハニカムコキュア成形法を採用したものと、次のようなものがある。

【0008】USP4500660号明細書、特開昭58-82755号公報、特公昭62-28167号公報、特公昭63-30925号公報、特公平1-29814号公報、特開平3-210356号公報、特表平9-828210号公報などでは、樹脂組成物の改質により、スキンパネルとハニカムコアとの接着性やサンドイッチパネルの表面品位などを改善する技術が開示されている。

【0009】一方、WO99/02586号公報、特開2000-238154号公報、特開2000-239417号公報では樹脂組成物の改質に加え、カバーファクターや強化繊維織物の目付量など繊維強化織物の改良により、スキンパネルとハニカムコアとの接着性やサンドイッチパネルの表面品位などを改善する技術が開示されている。

【0010】しかし、これらに開示された技術は、すべてマトリックス樹脂組成物および/または強化繊維織物の形態を改良することにより、スキンパネルとハニカムコアとの接着性などを改善しようとしたものであるが、成形条件や、ハニカムコアのコアサイズ、あるいはテーパ角度といったハニカムコアの形態などの変化によるコアクラッシュ発生の懸念は依然払拭されていないままである。また、航空機用途に適用するには、前記接着性は依然として不十分であり、さらに、ハニカムサンドイッチパネルの表面平滑性についても充分なものではなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、様々な成形条件や、ハニカムコアのセルサイズ、あるいはハニカムコアの形態に対しても、コアクラッシュが発生しにくく、安定した生産が可能であり、かつ、スキンパネルとハニカムコアとの接着性に優れ、さらには表面平滑性に優れたハニカムサンドイッチパネルを提供せんとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために次のような手段を採用する。すなわち、強化繊維織物およびマトリックス樹脂からなる織物プリプレグにおいて、任意の表面樹脂カバー率が40～100%であることを特徴とする織物プリプレグである。

【0013】また、本発明は上記目的を達成するために次のような手段を採用する。すなわち、上記織物プリプレグより得られるスキンパネルとハニカムコアとから構成されるハニカムサンドイッチパネルである。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明は、前記した課題について、鋭意検討し、織物プリプレグ表面の全面積に対してマトリックス樹脂がカバーする面積（表面樹脂カバー率）をコントロールさせたプリプレグにより前記課題を一挙に解決することを究明したものである。

【0015】本発明の織物プリプレグは、表面樹脂カバー率が40～100%の範囲、好ましくは70～100%の範囲、特に好ましくは90～100%の範囲にあることが重要である。表面樹脂カバー率が40%未満であると、ハニカムサンドイッチパネル成形時にコアクラッシュを起こし易くなることがある。

【0016】織物プリプレグの表面樹脂カバー率は例えば次の手順に従って求めることができる。

【0017】織物プリプレグを任意の大きさに切りだし、マイクロスコブ（例えばキーエンス（株）製のデジタルHDマイクロスコブVH-7000）で観察し、録画して画像を得る。この時、レンズは撮影範囲が6.10mm×4.55mmのもの（例えばキーエンス（株）製のVH-50（接触タイプ、撮影範囲6.10mm×4.55mm））を用いる。

【0018】次いで録画した画像を白と黒とに分けて2値化する。2値化の方法は様々あるが、例えば次の手法で行える。得られた画像を画像処理用ソフト（例えばAdobe Systems, Inc. 製Adobe Photoshop Elements（日本語版））にて、しきい値を110として2値化する。このとき黒い部分が、プリプレグ表面を樹脂がカバーしている部分であり、白い部分が樹脂がカバーしていない範囲と見なし、全体（白い部分と黒い部分の和）に対する黒い部分が占める割合（%）が表面樹脂カバー率である。

【0019】なお、本発明の織物プリプレグでは、ある部分が6.10mm×4.55mmの範囲で表面樹脂カ

バー率が40～100%を満たせば、その部分にハニカムコアを設置することにより、コアクラッシュを防ぐことが可能である。より安定してコアクラッシュを防ぐためには、10力所以上任意にサンプリングし、それら表面樹脂カバー率の平均すなわち平均表面樹脂カバー率が50～100%でありかつその平均表面樹脂カバー率の標準偏差 σ が10以下であることが好ましく、同平均表面樹脂カバー率が70～100%かつその平均表面樹脂カバー率の標準偏差 σ が6以下であることがさらに好ましく、同平均表面樹脂カバー率が90～100%かつその平均表面樹脂カバー率の標準偏差 σ が3以下であることが特に好ましい。

【0020】本発明の織物プリプレグはカバーファクターが95%以上であることが好ましい。ここで、カバーファクターとは、繊維部分の存在面積がプリプレグ全体面積中に占める割合のことである。つまり、織物上に面積がS1の領域を設定したとき、その面積S1と、領域内に存在する織目（繊維間に形成される隙間）の面積の総和S2とから $Cf = [(S1 - S2) / S1] \times 100$ によって求められるCfを、任意の10力所について求め、その単純平均をカバーファクターKcとするものである。カバーファクターKcが大きいほど、繊維の開繊、拡幅、扁平化が進んでいて、織目が小さい。カバーファクターが95%以上の織物プリプレグをスキンパネルとして用いることにより、スキンパネル内部の欠陥であるポロシティが少ないがゆえ剛性、強度に優れたスキンパネルとなる。

【0021】また、カバーファクターが95%以上の織物プリプレグをスキンパネルとして用いることにより、フラットワイズ引張強度やクライミングドラムピール法にて評価するスキンパネルとハニカムコアとの自己接着性が優れたハニカムサンドイッチパネルを得ることができる。ここでクライミングドラムピール法とは自己接着性評価方法の1つであり、例えばASTM D1781に記載されている方法がある。また、カバーファクターが95%以上の織物プリプレグをスキンパネルとして用いることにより、織物が均一に拡がっているため、スキンパネルの表面平滑性が良いハニカムサンドイッチパネルを得ることができる。また、樹脂をプリプレグ表面に保ちやすくプリプレグのタック経時変化が少なくなるのである。クライミングドラムピール法により評価されるハニカムサンドイッチパネルの自己接着性（クライミングドラムピール強度）は、15Nm/m以上であることが航空機用構造材、内装材として好適であり、25Nm/m以上であることがさらに好ましい。

【0022】また、カバーファクターが大きいとバーンスルー特性に優れる。ここでバーンスルー特性とは内装材として使用した時に重要な火災時などにおける炎の貫通を阻止する効果であり、すなわち耐火性の良い成形板が得られる。カバーファクターが不十分な場合は、成形

10

20

30

40

50

体のスキンパネル表面にビット、スキンパネル内部にポロシティが発生する場合があり、クライミングドラムピール強度が小さくなることもある。またカバーファクターが不十分な場合、プリプレグとしてはタック性の経時変化が大きくなる場合がある。本発明に特に適したカバーファクターの範囲は96%以上であり、さらに好ましくは97.5%以上である。

【0023】また、本発明の織物プリプレグは、強化繊維織物の目付が150~550g/m²であり、かつプリプレグ全体に対する強化繊維織物の重量分率が40~85重量%であることが好ましい。これにより優れた機械強度を有するスキンパネルを得ることができる。強化繊維織物の目付が150g/m²未満であると機械強度が不十分であることがあり、550g/m²を超えるとレイアップの際の作業性が損なわれることがある。強化繊維織物の目付は170~500g/m²であることがさらに好ましい。また、強化繊維織物の重量分率が40重量%未満であると、得られる繊維強化複合材料スキンパネルの剛性が不十分となることがあり、85重量%を超えると得られるスキンパネルにボイドが発生しやすくなる。強化繊維織物の重量分率は50~75重量%であることがさらに好ましい。

【0024】本発明の織物プリプレグに用いる強化繊維織物の強化繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ポロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維などが用いられる。これらの繊維は2種以上混合して用いても構わない。より軽量で、より耐久性の高い成形品を得るためには、特に炭素繊維の使用が好ましい。本発明に使用される炭素繊維はポリアクリロニトリル系、ビッチ系等があるがそのいずれを用いてもよい。繊維本来の引張強度やハニカムサンドイッチパネルとしたときの耐衝撃性が高いという面から、ストランド引張強度4.4GPa以上、引張り破断伸度1.7%以上の高強度炭素繊維がより好ましい。ここでストランド引張強度はJIS-R7601に基づいて測定される。さらに耐衝撃性向上の面から引張伸度が1.7%以上である炭素繊維の使用が特に好ましく、引張弾性率Eが200GPa以上、破壊ひずみ強さWが40MPa以上であることが好ましい。引張弾性率Eが高い強化繊維を用いることは、自己接着性評価の1つであるクライミングドラムピール法において高強度を得ることに繋がる。なお、破壊ひずみ強さWとはJIS-R7601に準拠して測定したときの引張強度(σ :MPa)と、弾性率(E:MPa)とを用いて、次式: $W=\sigma^2/2E$ に基づいて算出する。こうした高強度高伸度炭素繊維として例えば、東レ(株)製T700SCやT800H、T1000G等が挙げられる。

【0025】本発明の織物プリプレグに用いる強化繊維織物としては二次元織物を用いることができる。織物組織としては特に限定されないが平織、綾織、絡み織、縞

子織といった織物が好ましい。特に平織構造が薄い成形体を造りやすいという点で、適している。織物の織糸は繊維束からなるが、一つの繊維束中のフィラメント数が2500~5000本の範囲が好ましい。2500本を下回ると繊維配列が蛇行しやすく強度低下の原因となりやすい。また、5000本を上回るとプリプレグ作製時あるいは成形時に樹脂含浸が起こりにくい。より好ましくは2800~2500本の範囲である。特にフィラメント数5000本以上のものがハニカムスキンパネルの表面平滑性向上の観点から好ましい。

【0026】また、多数本の炭素繊維からなる実質的に撓りのない扁平な炭素繊維マルチフィラメント系を織糸とした織物を用いることは、織物プリプレグを長時間放置しておいても織物繊維の動きが小さく表面樹脂の沈み込みが起こりにくいため、プリプレグのタック性の経時変化を抑制するため好ましい。また、成形中のプリプレグにおいても織物繊維の動きが小さく表面樹脂の沈み込みが起こりにくいため、硬化後のハニカムサンドイッチパネルの表面平滑性向上をもたらすため好ましい。ここで「実質的に撓りが無い」とは、糸長1m当たりに1ターン以上の撓りが無い状態をいう。特に、実質的にマルチフィラメント系に撓りがなく、集束性がフックドロップ値で100~1000mm、好ましくは100~500mmの範囲にあるマルチフィラメント系からなる織物を用いることが、織物繊維の動きを小さくし織糸の扁平状態を維持しやすく、プリプレグのタック経時変化抑制およびハニカムサンドイッチパネルの表面平滑性向上の観点から好ましい。

【0027】ここでフックドロップ値とは温度23℃、湿度60%の雰囲気中で炭素繊維束を垂直に吊り下げ、これに直径1mm、長さ100mm程度のステンレスワイヤーの上部および下部の20~30mmを曲げ、12gの重りを下部に掛け、上部を繊維束に引っ掛け、30分経過後の重りの落下距離で表す値である。撓りや振れがあるとこの値が小さくなる。炭素繊維系を用いた補強織物とする場合、一般に炭素繊維はその製造工程において切れたフィラメントのローラーへの巻き付きによる工程トラブルを防ぐため、プリカーサーの繊維束のフィラメント同士を交絡させて、炭素繊維系に集束性を付与している。また、サイジング剤の付着量やフィラメント同士の接着により炭素繊維系に集束性を付与している。フィラメント同士の交絡度合い、サイジング剤の付着量およびフィラメント同士の接着の度合いによって集束性を制御する。フックドロップ値が100mm以下で集束性が強すぎると、前述の織物プリプレグのカバーファクターを大きくすることが難しい場合がある。この場合、プリプレグのタック性の経時変化が大きくなったり、また、プリプレグの樹脂含浸性が劣る場合がある。その結果、スキンパネルの表面ビットや内部のボイドが発生しやすくなる。フックドロップ値が1000mm以上であると

炭素繊維系の集束性が悪くなり毛羽が発生しやすく製織性が悪くなり、また複合材料としての強度低下につながる。

【0028】本発明の織物プリプレグに用いるマトリックス樹脂としては、最低粘度が0.1~1000Pa・sのマトリックス樹脂であることが好ましい。0.1Pa・s未満であると、プリプレグの硬化途中に樹脂が流動し、所望の繊維含有率のサンドイッチパネルが得られなかったり、コアクラッシュが発生することがある。また、1000Pa・sより大きいと樹脂の流動性が少なく、得られたサンドイッチパネルにおけるフィレット形成が不十分であることがある。ここで、フィレットとはプリプレグ積層体からハニカムコアの厚み方向に、ハニカムの壁に沿って樹脂が垂れ、あるいはせり上がった状態で硬化した部分のことを言う。マトリックス樹脂の最低粘度としては0.5~100Pa・sが好ましく、0.5~50Pa・sがさらに好ましい。

【0029】マトリックス樹脂としてはエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、シアネートエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂など各種の熱硬化性樹脂を使用するのが好ましく、これら2種以上を混合して用いても良い。中でも、成形が容易で物性に優れたエポキシ樹脂が好ましい。

【0030】本発明の織物プリプレグに用いるマトリックス樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、少なくともエポキシ基含有化合物と硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物であることが肝要である。

【0031】かかるエポキシ基含有化合物としては、分子内に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する化合物が好ましく用いられる。具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、テトラグリシジルキシレンジアミンの、グリシジルアニリン、グリシジロートルイジンなどのようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂等、あるいはこれらの組み合わせが好適に用いられる。

【0032】かかるエポキシ樹脂組成物に使用される硬化剤としては、例えば、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンのような芳香族アミン、トリエチレンテトラミン、イソホロンジアミン等の脂肪族アミン、ジシアンジアミド、テトラメチルグアニジン、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物のようなカルボン酸無水物、アジピン酸ヒドラジド等のカルボン酸ヒドラジド、カルボン酸アミド、ポリフェノール化合物、ポリメルカプタン、三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のような

ルイス酸錯体等あるいはこれらの組み合わせが好適に用いられる。これらの中でも良好な耐熱性および硬化性を与えることから、ジアミノジフェニルスルホンの各構造異性体および/またはジシアンジアミドを含むことが好ましい。かかる硬化剤は得られるプリプレグのライフと硬化性を両立させるという観点から、エポキシ樹脂組成物における全エポキシ基含有化合物100重量部に対して、1~70重量部配合することが好ましく、15~60重量部であることがさらに好ましい。また、ジアミノジフェニルスルホンの各構造異性体および/またはジシアンジアミドを含む場合は、ジアミノジフェニルスルホンの各構造異性体の配合量は、エポキシ樹脂組成物におけるエポキシ基含有化合物100重量部に対して、15~70重量部配合するのが、また、ジシアンジアミドはエポキシ樹脂組成物におけるエポキシ基含有化合物100重量部に対して、2~15重量部配合するのが得られるプリプレグのライフと硬化性を両立させ、良好な耐熱性を与えるのでよい。

【0033】また、本発明の織物プリプレグのマトリックス樹脂にエポキシ樹脂組成物を用いる場合は、ゴム成分、熱可塑性樹脂、揺変性付与剤、ウレア化合物、イミダゾール類より選ばれる少なくとも一種を含むエポキシ樹脂組成物であることが好ましい。これにより、エポキシ樹脂組成物の流動性を制御することができ、好ましい最低粘度を実現することができる。

【0034】かかるゴム成分としては固形ゴム、液状ゴムやゴム粒子などを用いることができる。

【0035】一般に固形ゴムは液状ゴムに比べて同一量をエポキシ樹脂に溶解した場合の粘度上昇が大きく、成形過程の樹脂組成物を適度な粘度レベルに保ちながら、比較的成形物の耐熱性を維持できるため好ましい。特に、樹脂組成物の粘弾性関数の温度依存性を減少し、プリプレグを扱う作業環境温度の変動があっても取扱性が悪化しにくく、またプリプレグ放置によるタック性の経時変化を小さくし、硬化物であるスキンパネルの表面平滑性を向上せしめる。

【0036】固形ゴムとしてはブタジエンとアクリロニトリルのランダムコポリマーであるアクリロニトリル-ブタジエン共重合体がエポキシ樹脂との相溶性の面から好ましい。アクリロニトリルの共重合比を変化させることでエポキシ樹脂との相溶性を制御できる。さらにエポキシ樹脂との接着性をあげるために官能基を有する固形ゴムがより好ましい。官能基としては、カルボキシル基、アミノ基などがある。特にカルボキシル基を含有する固形アクリロニトリル-ブタジエンゴムが好ましい。また、水素化ニトリルゴムも耐熱性に優れるため好ましい。これら固形ゴムの市販品としてNIPOL（登録商標）1072、NIPOL1072J、NIPOL1472、NIPOL1472HV、NIPOL1042、NIPOL1043、NIPOL DN631、NIP

OL1001、ZETPOL（登録商標）2020、ZETPOL2220、ZETPOL3110（以上、日本ゼオン（株）製）等が挙げられる。

【0037】また、ゴム粒子としては、架橋ゴム粒子、及び架橋ゴム粒子の表面に異種ポリマーをグラフト重合したコアシェルゴム粒子が好ましく用いられる。市販の架橋ゴム粒子としては、カルボキシル変性のブタジエン-アクリロニトリル共重合体の架橋物からなるMER-91（型番、日本合成ゴム工業（株）製）、アクリルゴム微粒子からなるCX-MNシリーズ（型番、日本触媒（株）製）、YR-500シリーズ（型番、東都化成（株）製）などを使用することができる。また、市販のコアシェルゴム粒子としては、ブタジエン-メタクリル酸アルキル-スチレン共重合体からなるパラロイド（登録商標）EXL-2655（呉羽化学工業（株）製）、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体からなるスタフィロイド（登録商標）AC-3355、TR-2122（型番、武田薬品工業（株）製）、アクリル酸ブチル-メタクリル酸メチル共重合体からなるPARALOID（登録商標）EXL-2611、EXL-3387（型番、Rohm & Haas社製）などを使用することができる。

【0038】これらゴム成分は靱性向上の反面、樹脂の弾性率や耐熱性を低下させやすいため、配合する場合は添加量をエポキシ樹脂組成物全体に対して0.1~10重量%とすることが好ましく、2~6重量%であることがさらに好ましい。

【0039】また、かかる熱可塑性樹脂としては、主鎖に、炭素-炭素結合、アミド結合、イミド結合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、尿素結合、チオエーテル結合、スルホン結合、イミダゾール結合、カルボニル結合から選ばれる結合を有する熱可塑性樹脂が好ましく使用される。ポリアクリレート、ポリアミド、ポリアラミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンのようなエンジニアリングプラスチックに属する熱可塑性樹脂の一群がより好ましく使用される。特に好ましくは、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどが、耐熱性にも優れることから好適に使用される。また、これらの熱可塑性樹脂が熱硬化性樹脂との反応性を有することは靱性向上および硬化樹脂の耐環境性維持の観点から好ましい。特に好ましい官能基としては、カルボキシル基、アミノ基、水酸基などが挙げられる。かかる熱可塑性樹脂の配合量は、エポキシ樹脂組成物における全エポキシ基含有化合物100重量部に対して、好ましくは1~30重量部配合するのが、エポキシ樹脂組成物に適度な流動性を与え、得られる炭素繊維強化プラスチックの機械強度を高める作用を有するのでよい。

【0040】また、かかる揺変性付与剤としてはタルク、ケイ酸アルミニウム、微粒子状シリカ、炭酸カルシウム、マイカ、モンモリロナイト、スメクタイト、カーボンブラック、炭化ケイ素、アルミナ水和物等の無機粒子が挙げられる。なかでも微粒子状シリカは樹脂組成物に加えた際に揺変性発現効果が大きいことが知られているが、そのみでなく樹脂組成物の粘弾性関数の温度依存性を減少し、プリプレグを扱う作業環境温度の変動があっても取扱性が悪化しにくく、またプリプレグ放置によるタック性の経時変化を小さくし、硬化物であるスキンパネルの表面平滑性を向上せしめ、ハニカムコアへの自己接着性に優れる効果を与えるため好ましい。二酸化ケイ素を基本骨格とする微粒子状シリカとして、例えば一次粒径の平均値は5~40nmの範囲にあるものがアエロジル（日本アエロジル（株）製）の商標にて市販されている。一次粒子径が40nm以下と細かいことが充分な増粘効果を与えるため好ましい。粒子径は電子顕微鏡にて評価する。比表面積としては50~400m²/gの範囲のものが好ましい。シリカの表面がシラノール基で覆われているものが一般的に用いられるが、シラノール基の水素をメチル基、オクチル基、ジメチルシロキサン等で置換した疎水性微粒子状シリカを用いることは樹脂の増粘効果、チキソトロピー性安定化の面および成形品の耐水性、圧縮強度に代表される力学物性を向上する面からより好ましい。かかる揺変性付与剤を配合する場合、エポキシ樹脂組成物全体に対して0.1~8重量%の範囲で添加することが好ましい。0.1重量%未満ではハニカムサンドイッチパネルのスキンパネル表面にピットや樹脂かすれが発生しやすく、一方、8重量%を超えると樹脂粘度が高すぎ、強化繊維への含浸が困難になりやすい。より好ましい添加量は0.2~5重量%の範囲であり、さらに好ましくは0.3~3重量%の範囲である。

【0041】熱可塑性樹脂、ゴム成分と揺変性付与剤は単独で使用してもよいが、熱可塑性樹脂と揺変性付与剤、またはゴム成分と揺変性付与剤を併用した場合がスキンパネル表面のピット低減とプリプレグのタック性向上、経時変化抑制や成形物の耐熱性維持のためより好ましい。その場合のもっとも好ましい添加量は熱可塑性樹脂と揺変性付与剤を併用する場合、エポキシ樹脂組成物全体に対して熱可塑性樹脂5~25重量%および揺変性付与剤0.3~3重量%であり、ゴム成分と揺変性付与剤を併用する場合、ゴム成分2~4重量%および揺変性付与剤0.3~3重量%の範囲である。

【0042】また、かかるウレア化合物としては、3-フェニル-1,1-ジメチル尿素、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素（DCMU）、3-(3-クロロ-4-メチルフェニル)-1,1-ジメチル尿素、2,4-ビス(3,3-ジメチルウレイド)トルエン等の第二アミンとイソシアネートの反応に

10

20

30

40

50

より得られる化合物が好ましく用いられる。かかるウレア化合物の配合量は、エポキシ樹脂組成物における全エポキシ樹脂100重量%に対して、好ましくは0~10重量%配合するのが、エポキシ樹脂組成物に適度な流動性を与えると同時に、優れた硬化性を付与するので好ましい。

【0043】また、かかるイミダゾール類としては2-エチル-4-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどを好適に用いることができる。かかるウレア化合物の配合量は、エポキシ樹脂組成物における全エポキシ樹脂100重量%に対して、好ましくは0~7重量%配合するのが、エポキシ樹脂組成物に適度な流動性を与えると同時に、ポットライフが優れるので好ましい。

【0044】適度な流動性を有し、優れた硬化性およびポットライフを与えることから、本発明の織物プリブレグのエポキシ樹脂組成物には、ゴム成分、熱可塑性樹脂、増粘剤付与剤、ウレア化合物、イミダゾール類より選ばれる少なくとも二種を含むことがさらに好ましい。この組み合わせとしては、熱可塑性樹脂およびウレア化合物を含有することが好ましい。このとき、エポキシ樹脂組成物100重量%に対し、熱可塑性樹脂とウレア化合物の合計が1~30重量%になることが、特に優れた流動性および硬化性を与えるため、特に好ましい。

【0045】さらに、かかるエポキシ樹脂組成物には上記以外的高分子化合物、有機粒子等の任意の成分をそれぞれの目的に応じて配合することができる。

【0046】高分子化合物としては熱可塑性エラストマーを添加することができる。特にポリエステル系またはポリアミド系の熱可塑性エラストマーが好ましく配合される。ポリエステル系またはポリアミド系の熱可塑性エラストマーを配合したエポキシ樹脂組成物は、優れたタック性を示しながら、低粘度であり、ドレープ性、強化繊維への含浸性にも優れる。また、このような熱可塑性エラストマーを配合しない場合に比較して、樹脂の粘弾性関数の温度依存性、特に室温付近での変化が小さいため、プリブレグの取扱性の温度依存性が小さくなるため好ましい。従って、これを用いたプリブレグは、タック性、ドレープ性、得られるサンドイッチパネルの表面品位などにおいて優れた特性を発現し得る。このような効果をj得るためには、ポリエステル系またはポリアミド系エラストマーを熱硬化性樹脂100重量部に対して1~20重量部配合することが好ましい。ポリエステル系またはポリアミド系の熱可塑性エラストマーの融点は熱硬化性樹脂組成物の硬化後の耐熱性に影響を与えるため、100℃以上であることが好ましく、さらには140℃以上であることが好ましい。

【0047】また、熱可塑性樹脂粒子としては、ポリアミドあるいはポリイミドの粒子が好ましく用いられる。これら熱可塑性樹脂粒子の配合により得られるサンドイ

ッチパネルのスキンパネル/ハニカムコア間の接着強度向上効果、さらにはスキンパネルに高度の耐衝撃性を付与させることができる。市販のポリアミド粒子としては、SP-500(型番、東レ(株)製)、オルガソール(登録商標、ATO CHEM社製)などを好ましく使用することができる。熱可塑性樹脂粒子としては、その大きさは平均一次粒子径が1~50μmの範囲であることが好ましい。平均一次粒子径が1μm未満ではスキンパネル/ハニカムコア間の接着強度向上効果が小さくなり、50μmを超えると強化繊維の配列を乱し、強度低下を起こしたり含浸不良となる可能性がある。より好ましくは平均一次粒子径が1~30μmの範囲である。なお、これら粒子を配合する場合には、接着強度向上と、強化繊維の配列を乱れによる強度低下を起こさないために、エポキシ樹脂組成物全体に対し、1~18重量%、好ましくは2~10重量%配合することが好ましい。

【0048】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。プリブレグの作製および各種測定は次の1~6に示す方法で行った。実施例、比較例の内容は表1~3に總めて示した。

1. 織物プリブレグの作製

表1~3に示す樹脂組成物(表中数字は重量部を表す)をリバースロールコーターを用いて離型紙上に塗布して樹脂フィルムを作製した。強化繊維織物に樹脂フィルム2枚を強化繊維織物の両面から重ね、加熱加圧により樹脂を含浸した。このとき、加圧時の圧力を調整することにより、表面樹脂カバー率を変化させた1000mm幅の織物プリブレグを作製した。なお、強化繊維織物は表1~3に示す繊維織物のものを使用した。強化繊維には引張弾性率230GPa、引張強度4.9GPaの炭素繊維(東レ(株)製T700S-12K)を用いた。

2. 樹脂組成物の最低粘度測定

表1および2に示すエポキシ樹脂組成物を、動的粘弾性測定装置を用いて、以下の条件で温度と粘度との関係曲線を得、その曲線から最低粘度を求めた。なお、粘弾性測定装置としては、レオメトリックス社製RDA-11型装置を用い、測定は以下の条件で行った。

【0049】操作モード：ダイナミックモード

振動数：3.14ラジアン/秒

昇温速度：1.5℃/分

プレート構成：平行板(半径25mm)

ギャップ：0.83mm

3. 織物プリブレグの表面樹脂カバー率の測定

まず、1000mm幅の織物プリブレグを幅と垂直方向に100mmに切り出し、1000mm×1000mmのサンプルを得た。このサンプルを元の織物プリブレグの幅方向に、均等に10分割し、100mm×100mmの観察用サンプルを10個切り出した。観察用サンプルの中央部を、キーエンス(株)製のデジタルHDマイク

ロスコーブVH-7000で観察し、録画して画像を得た。この時、レンズはキーエンス(株)製のVH-50(接触タイプ)を用い、カメラのゲイン、シャッタ速度、ホワイトバランス、光量はオートに設定し、フレームレートは標準に設定し、かつ、日付、時刻、タイトル、コメントは表示させなかった。このようにして録画したファイルを1/20の圧縮率で保存した。

【0050】次いで得られた画像を画像処理用ソフト(Adobe Systems, Inc. 製Adobe Photoshop Elements(日本語版))にて、「イメージ」メニューから「色調補正」を選び、さらに「2階調化」を選択し、しきい値を110として2値化した。さらに、「イメージ」メニューから「ヒストグラム」を選び、チャンネルを「輝度」にして2値化した画像のヒストグラムを表示させた。ヒストグラムで表示される「レベル」が110となるように表示されるように画面上のポインタを静止させた時の「比率」の値を読みとり、表面樹脂カバ率とした。

【0051】この表面樹脂カバ率を10個の観察用サンプルについて求め、その平均表面樹脂カバ率と平均表面樹脂カバ率の標準偏差 σ を求めた。

4. コア保持率の測定

ハニカムコアとして、ノーメックスハニカムSAH1/8-3.0(昭和飛行機(株)製、厚み2.5.4mm)を300mm×300mmに切り出し、周囲を20°でテーパ加工し、ハニカムコア下面が300mm×300mm、上面が160mm×160mmとしたものを使用した。また、織物ブリブレグの積層構成は、強化繊維織物の目付が193g/m²の場合は、ハニカムコアの上下ともに(±45°)/(0°/90°)/(±45°)/(0°/90°)の4プライ対称積層構成(ハニカムコアに対して最外層は±45°)とした。強化繊維織物の目付が300g/m²を超える場合は、ハニカムコアの上下ともに(±45°)/(0°/90°)の2プライ対称積層構成(ハニカムコアに対して最外層は±45°)とした。ここで、織物ブリブレグの寸法は、ハニカムコアの上面に配置するものを425mm×425mm、ハニカムコアの下面に配置するものを405mm×405mmとし、織物ブリブレグはハニカムコアのリボン(L)方向が織物ブリブレグのたて糸方向になるように積層した。ここでいうハニカムコアのリボン(L)方向とは、母材シートを波板に成形し重積して接着することによりハニカムコアを製造する際の波板の重積方向と垂直の方向であり、かつセルと垂直をなす方向である。

【0052】次に、ナイロンバッグでアルミニウムツール板上の積層体を覆い、バッグ内を真空状態に保った状態でオートクレーブに収納し、0.49MPaまで圧力を与えたところでバッグ内を常圧に戻した。次に、1.5℃/分で135℃迄昇温し、同温度で2.2MPaまで

で昇圧し、さらに同温度でそのまま1時間保持した後、1.5℃/分で180℃迄昇温した。

【0053】その後、180℃で2時間放置して織物ブリブレグを硬化させつつブリブレグ積層体をハニカムコアと接着させた後、室温まで2℃/分で降温し、ハニカムコキュア成形体、すなわちハニカムサンドイッチパネルとした。

【0054】得られたハニカムサンドイッチパネルの上面部に内接する四角形の面積(mm²)を160mm×160mmで除し、100をかけた値をコア保持率(%)とした。コア保持率(%)の数字が大きいほど、コアクラッシュが起こりにくくサンドイッチパネルの成形性が良いことを示す。

5. フラットワイズ引張強度の測定

ハニカムコアとして、HRP3/16-4.0のガラスハニカムを使用した。また、織物ブリブレグの積層構成は、強化繊維織物の目付が190g/m²の場合は、ハニカムコアの上下ともに(0°/90°)/(0°/90°)の2プライ対称積層構成とする。強化繊維織物の目付が300g/m²を超える場合は、ハニカムコアの上下ともに(0°/90°)の1プライ対称積層構成とした。ここで、ハニカムコアと織物ブリブレグの寸法は、40cm(短手方向)×50cm(長手方向)とした。織物ブリブレグは、短手方向が織物のたて糸方向になるようにカットした。そして、ハニカムコアのリボン(L)方向が、織物ブリブレグのたて糸方向になるように積層した。

【0055】次に、ナイロンバッグでアルミニウムツール板上の積層体を覆い、バッグ内を真空状態に保った状態でオートクレーブに収納し、150Paまで圧力を与えたところでバッグ内を常圧に戻した後300Paまで昇圧した。300Paを保持したまま、1.5℃/分で180℃迄昇温し、同温度で2時間放置して織物ブリブレグを硬化させつつブリブレグ積層体をハニカムコアと接着させた後、室温まで2℃/分で降温し、ハニカムコキュア成形体、すなわちハニカムサンドイッチパネルとした。

【0056】上記した成形体サンプルを用いて、MIL-STD-401B法に従ってフラットワイズ引張強度を測定した。

6. 表面粗さ値の測定

4. で得られたハニカムサンドイッチパネルのアルミニウムツール板側の表面について、ハニカムサンドイッチパネルの中心部を中心に、ハニカムコアののリボン

(L)方向に沿って、長さ95mmを触針計によりトレースし、その間にあるピーク点から選んだ5点の単純平均高さ、ディップ点から選んだ5点の単純平均高さとの差を求めた。ここでは、触針計として、ミットヨ(株)社製、表面粗さ計サーフテスト301を用いた。

なお、ここで得られる表面粗さ値(μm)は、その値が

小さい程、表面平滑性が優れていることを示す。

【0057】実施例1～3と比較例1の比較から、コア保持率を指標とするサンドイッチパネル成形性、フラットワイズ引張強度を指標とするスキンパネルとハニカムコアとの接着性および表面粗さ値を指標とする表面平滑性について、本発明の織物プリブレグが大きく優れることが分かる。また、表面樹脂カバー率が70%を超えるとより優れ、90%を超えると特に優れていることが分かる。

【0058】また、実施例1と実施例4～8、10の比較により、マトリックス樹脂がゴム成分、熱可塑性樹脂、揺変性付与剤、ウレア化合物、イミダゾール類より選ばれる少なくとも一種を含むエポキシ樹脂組成物を用いた場合、それらを含まないエポキシ樹脂組成物を用いた場合に比べ、成形性、接着性および表面平滑性に優れることが分かる。

【0059】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
樹脂組成物					
"エポキシ" E8434 (住友化学工業 (株) 製、 7179 999 99 7179 7179 7179、エポキシ樹脂)	30	30	30	30	30
"エポキシ" 818 (ジエポキシエポキシ (株) 製、 液状) エポキシ樹脂	35	35	35	35	35
"エポキシ" 1001 (ジエポキシエポキシ (株) 製、 固形) エポキシ樹脂	35	35	35	35	35
"エポキシ" 5 (住友化学工業 (株) 製、 4,4'-ジエポキシジフェニルエーテル、エポキシ樹脂硬化剤)	35	35	35	35	35
91577 (ジエポキシエポキシ (株) 製、エポキシ樹脂 硬化剤)	-	-	-	-	-
81211072 (日本ゼオン (株) 製、固形ゴム)	-	-	-	3	-
"エポキシ" 8031P (住友化学工業 (株) 製、末端 フェニル基を有するジエポキシエポキシ、熱可塑性樹脂)	-	-	-	-	10
7179 999 99 (日本アズノ (株) 製、揺変性付与剤)	-	-	-	-	-
DCMU (富士化学工業 (株) 製、3-(3,4-ジメチルペンチ- 1,1-ジメチル)尿素、ウレア化合物)	-	-	-	-	-
2-エポキシ-4-ジエポキシ (東京化成工業 (株) 製、 エポキシ樹脂)	-	-	-	-	-
樹脂特性					
最低粘度 (Pa・s)	1.5	1.5	1.5	3.5	5.5
硬化樹脂組成物					
硬化剤	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化
硬化剤付 (g/m ²)	351	351	351	351	351
プリブレグ特性					
プリブレグ付 (g/m ²)	681	679	679	681	680
硬化樹脂組成物の重量分率 (%)	55	55	55	55	55
カバーファクター (%)	99	99	99	99	99
平均表面樹脂カバー率 (%)	95	75	55	75	75
平均表面樹脂カバー率標準偏差σ	1.5	3.5	6.5	2.5	2.5
サンドイッチパネル特性					
コア保持率 (%)	98	93	85	100	100
フラットワイズ引張強度 (MPa)	4.4	4.8	4.2	5.0	4.8
表面粗さ値 (μm)	13	14	16	10	10

【表2】

【0060】

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
樹脂組成物					
"E15" 50 (住友化学工業 (株) 製、 ポリブチレンアクリレート、エポキシ樹脂)	30	30	30	30	30
"E-1" 50 (住友化学工業 (株) 製、 エポキシ樹脂)	35	35	35	35	35
"E-1" 100 (住友化学工業 (株) 製、 エポキシ樹脂)	35	35	35	35	35
"E15" 5 (住友化学工業 (株) 製、 4,4'-ジブチルアクリレート、エポキシ樹脂)	35	35	35	35	15
DIC77 (住友化学工業 (株) 製、エポキシ 樹脂)	-	-	-	-	10
Isop11072 (日本ゼオン (株) 製、脂肪ゴム)	-	-	-	3	-
"E15" 500 (住友化学工業 (株) 製、 ポリブチレンアクリレート、脂肪性樹脂)	-	-	-	-	10
ADP 400 (日本ゼオン (株) 製、脂肪性樹脂)	2	-	-	2	-
DCM (住友化学工業 (株) 製、 1,1-ジクロロエタン、 2-エタノール)	-	3	-	-	3
2-エタノール (住友化学工業 (株) 製、 2-エタノール)	-	-	2	-	-
樹脂特性					
粘度 (Pa・s)	4.8	9	10	15	12
硬化樹脂組成物					
硬化樹脂	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化
硬化樹脂 (g/m ²)	381	381	381	193	381
ブリブリ特性					
ブリブリ量 (g/m ²)	680	679	679	285	680
硬化樹脂組成物の重量分率 (%)	56	56	56	65	56
カバーファクター (%)	99	99	99	99	99
平均表面粗度カバー率 (%)	76	78	70	75	75
平均表面粗度カバー率標準偏差σ	3.2	2.0	3.0	2.8	2.4
サンドイッチパネル特性					
コア保持率 (%)	100	100	100	100	100
フラットワイズ引張強度 (MPa)	4.7	4.8	4.8	4.8	4.7
表面粗さ (μm)	11	11	12	16	10

【0061】

【表3】

【0062】

【発明の効果】本発明によれば、様々な成形条件や、ハニカムコアのコアサイズ、あるいはハニカムコアの形態に対しても、コアクラッシュが発生しにくく、安定した生産が可能であり、かつ、スキンパネルとハニカムコアとの接着性に優れ、さらには表面平滑性に優れたハニカムサンドイッチパネルが得られる。

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

FI

テラコード (参考)

A

(72) 発明者 二宮 宏明

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東
レ株式会社愛媛工場内

Fターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AB06 AB08 AB09
AB10 AB28 AD02 AD09 AD27
AD28 AD31 AD37 AD41 AD44
AD46 AE02 AE12 AG20 AH44
AH49 AJ04 AK05 AK14 AL02
4J002 AC073 AC103 BG052 CD051
CD061 CF002 CG012 CL002
CL062 CM042 CN032 DA017
DE146 DE236 DJ006 DJ016
DJ056 DK007 DL007 FA047
FD336 GN00